



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1813812 A1

(51)5 C 25 D 15/00

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР
(ГОСПАТЕНТ СССР)

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4917234/26
(22) 05.03.91
(46) 07.05.93 Бюл. № 17
(71) Научно-исследовательский институт высоких напряжений при Томском политехническом институте им. С.М.Кирова и Томское отделение Охтинского научно-исследовательского объединения "Пластполимер"
(72) А.П.Ильин, Ю.А.Красняков, А.В.Шифанов, В.Ю.Гриняев и А.И.Шебалин
(56) Бородин И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями. М.: Машиностроение, 1982, с.92-95

Авторское свидетельство СССР
№ 1523598, кл. C 25 D 15/00, 1989.

Изобретение относится к электрохимии и предназначено для получения электрохимических композиционных покрытий на металлических изделиях.

Целью изобретения является повышение износостойкости покрытия.

Указанная цель достигается тем, что в способе получения композиционных гальванических покрытий, включающем электроосаждение в электролите, содержащем ионы осаждаемого металла, кислоту и ультрадисперсный порошок и последующую термообработку в течение 2-2,5 ч. согласно изобретению в качестве порошка электролит содержит ультрадисперсный порошок алмаза в количестве 0,5-2,5 г/л электролита, предварительно облученный потоком электронов с поглощенной дозой не менее 7 Мрад в окислительной среде, содержащей не менее 2,5 моль окислителя на 1 моль

2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

(57) Использование: получение электрохимических композиционных покрытий на металлических изделиях. Сущность изобретения: в электролит хромирования, содержащий ионы хрома и серническую кислоту, вводят ультрадисперсный порошок алмаза в количестве 0,5-2,5 г/л. Предварительно порошок облучают потоком электронов с поглощенной дозой не менее 7 Мрад в окислительной среде, содержащей не менее 2,5 моль гидроксида аммония на 1 моль порошка. 4 табл.

алмаза, а термообработку проводят при температуре 150-200°C.

В известных технических решениях не имеется признаков, сходных с признаками, отличающими заявляемое решение от прототипа. За счет того, что в электролите диспергирован ультрадисперсный порошок (УДП) алмаза, частицы которого заряжены положительным зарядом при облучении потоком электронов в окислительной среде, покрытия, получаемые путем электроосаждения, имеют более высокую износостойкость, так, положительно заряженные частицы алмаза быстрее, равномернее и прочнее осаждаются в покрытие.

Способ осуществляется следующим образом. Ультрадисперсный порошок алмаза с размером частиц менее 0,03 мкм смешивают с окислителем (гидрохлоридом аммония) в количестве 2,5-3,0-3,5 моль на 1 моль алмаза (т.е. 1:41 г - 12,5 г - 14,58 г соответственно).

1813812 A1



аммония NH_4OH на 1 г алмаза) и подвергают облучению потоком ускоренных электронов до поглощенной дозы 7; 8; 10 Мрад. После этого порошок алмаза диспергируют в количестве 0,5; 1,5; 2,5 г/л в электролите, содержащем 200 г/л хромовой ангидрида и 2 г/л серной кислоты.

Изделие, выполненное из стали 20 в виде диска диаметром 30 мм и толщиной 1 мм, подвергают электроосаждению в полученном электролите при температуре $55 \pm 3^\circ\text{C}$ и токе с удельной величиной $60 \pm 3 \text{ А/дм}^2$. Затем изделие подвергают термической обработке при температуре 150, 175, 200 $^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в термочехле типа СНОП 1,6; 2,5, 1/11-112.

Исследование удельной износостойкости покрытий проводилось по схеме пластичность-плотность. В качестве контроля использовался диск из инструментальной стали Р6М5. Удельный износ (уменьшение веса на единицу истираемой поверхности) измерялся при относительной скорости движения 8 м/с через 500 м пути при удельном давлении 0,5 кг/см 2 . Уменьшение веса образцов определялось взвешиванием на аналитических весах ВНА 200 с точностью до 0,0001 г.

Результаты исследования по определению оптимальных количества УДП алмаза диспергированного в электролите, температуры термообработки, количества окислительной среды и поглощенной дозы излучения приведены соответственно в табл. 1, 2; 3; 4.

Из табл. 1 видно, что оптимальное количество диспергированного ультрадисперсного порошка алмаза на 1 л электролита составляет 0,5-2,5 г/л. При уменьшении количества УДП алмаза (меньше 0,5 г/л) в электролите удельный износ покрытия увеличивается. Увеличение количества УДП алмаза более 2,5 г/л на удельный износ покрытия не влияет, а стоимость электролита и следовательно покрытия значительно увеличивается.

Таким образом, наименьшее увеличение содержания УДП алмаза в электролите экономически нецелесообразно.

Из табл. 2 видно, что количество окислителя при облучении УДП алмаза потоком электронов должно быть не менее 2,5 моль на 1 моль алмаза. При меньшем количестве окислителя износостойкость покрытия снижается.

Из табл. 3 видно, что оптимальная поглощенная доза излучения ультрадисперсным порошком алмаза составляет не менее 7 Мрад. При поглощенной дозе менее 7 Мрад удельный износ покрытия возрастает. При поглощенной дозе даже значительно превышающей 7 Мрад удельный износ практически не изменяется.

Из табл. 4 видно, что оптимальной температурой термообработки является 150-200 $^\circ\text{C}$. При температуре термообработки ниже и выше указанной величины удельный износ покрытия возрастает, так как при низкой температуре не происходит отжиг покрытия и следовательно не происходит удаления водорода из покрытия, а при температуре выше 200 $^\circ\text{C}$ происходит графитизация частиц алмаза. И то и другое увеличивает удельный износ покрытия.

Сравнительные испытания заявляемого способа и прототипа показали, что удельный износ изделия покрытия, полученного заявляемым способом, составляет 29 мг/см 2 покрытия, полученного способом прототипом 39 мг/см 2 , т.е. износостойкость заявляемого гальванического покрытия в 1,34 раза выше износостойкости покрытия, полученного способом прототипом.

Формула изобретения

Способ получения композиционных хромох покрытий, включающий электроосаждение в электролите, содержащем ионы хрома, серную кислоту и ультрадисперсный порошок, и последующую термообработку в течение 2-2,5 ч, 0 т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения износостойкости, порошок перед электроосаждением облучают потоком электронов с поглощенной дозой не менее 7 Мрад в среде, содержащей не менее 2,5 моль гидроокиси аммония на 1 моль порошка, в качестве ультрадисперсного порошка берут порошок алмаза в количестве 0,5-2,5 г/л, а термообработку проводят при 150-200 $^\circ\text{C}$.

Таблица 1

Опыт	Количество УДП алма- за, г/л	Количество гидроокиси аммония, г-моль (NH_4OH) г/моль (с)	Температу- ра термооб- работки, °С	Поглощен- ная доза из- лучения, Мрад	Удельный износ, мг/см ²	Примечание
1	0.1	2.5	175	7	52	Заявляемый способ
2	0.4	2.5	175	7	35	
3	0.5	2.5	175	7	30	
4	1.5	2.5	175	7	29	
5	2.5	2.5	175	7	29	
6	3.0	2.5	175	7	29	
7	5.0	2.5	175	7	29	

Таблица 2

Опыт	Количество УДП алма- за, г/л	Количество гидроокиси аммония, г-моль (NH_4OH) г/моль (с)	Температу- ра термооб- работки, °С	Поглощен- ная доза из- лучения, Мрад	Удельный износ, мг/см ²	Примечание
1	1.5	1.0	175	7	42	Заявляемый способ
2	1.5	2.4	175	7	34	
3	1.5	2.5	175	7	29	
4	1.5	3.0	175	7	29	
5	1.5	4.0	175	7	29	
6	1.5	6.0	175	7	29	
7	1.5	10.0	175	7	30	

Таблица 3

Опыт	Количество УДП алма- за, г/л	Количество гидроокиси аммония г-моль (NH_4OH) г/моль (с)	Температу- ра термооб- работки, °С	Поглощен- ная доза из- лучения, Мрад	Удельный износ, мг/см ²	Примечание
1	1,5	2,5	175	1	43	Заявляемый способ
2	1,5	2,5	175	6	33	
3	1,5	2,5	175	7	29	
4	1,5	2,5	175	8	29	
5	1,5	2,5	175	10	29	
6	1,5	2,5	175	15	29	

Таблица 4

Опыт	Количество УДП алма- за, г/л	Количество гидроокиси аммония, г-моль (NH_4OH) г/моль (с)	Температу- ра термооб- работки, °С	Поглощен- ная доза из- лучения, Мрад	Удельный износ, мг/см ²	Примечание
1	1,5	2,5	100	7	38	Заявляемый способ
2	1,5	2,5	140	7	34	
3	1,5	2,5	150	7	30	
4	1,5	2,5	175	7	29	
5	1,5	2,5	200	7	30	
6	1,5	2,5	210	7	33	
7	1,5	2,5	300	7	30	

Редактор
Составитель А Ильин
Техред М.Моргентал
Корректор Н Кешеля

Заказ 1814

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж. 35, Раушская наб., 4/5

Производственный комбинат "Патент" г. Усть-Игорь, ул. Баранова, 101

[seal]

UNION OF SOVIET
SOCIALIST REPUBLICS

(19) SU

(11) 1,813,812 A1

(51) 5 C 25 D 15/00

STATE PATENT OFFICE
OF THE USSR
(GOSPATENT SSSR)DESCRIPTION OF INVENTION
FOR INVENTOR'S CERTIFICATE

(21) 4917234/26

(22) March 5, 1991

(46) May 7, 1993 Bull. No. 17

S. M. Kirov Scientific Research Institute of High Voltages at the Tomsk
Polytechnic Institute and the Tomsk Division of the Okhtinsk Scientific
Research Association "Plastpolimer"(72) A. P. Il'in, Yu. A. Krasnyatov, A. V. Shifanov, V. Yu. Grinyayev, and A. I.
Shebalin(56) Borodin I. N. Uprochneniye detaley kompozitsionnymi pokrytiyami
[Strengthening Parts with Composite Coatings]. Moscow:
Mashinostroyeniye. 1982, pp. 92-95.
Inventor's Certificate, USSR, No. 1,523,598, cl. C 25 D 15/00. 1989.

(54) MEANS OF PRODUCING COMPOSITE CHROMIUM COATINGS

(57) Utilization: Producing electrochemical composite coatings on metallic
parts. Essence of the invention: Ultradispersed diamond powder in an amount of
0.5 to 2.5 g/liter is added to a chrome plating electrolyte containing chromium
ions and sulfuric acid. The powder is first irradiated with a stream of electrons

with an absorbed dose of at least 7 Mrad in an oxidizing environment containing at least 2.5 mol ammonium hydroxide per 1 mol powder. 4 tables.

The invention relates to electrochemistry and is intended for use in producing electrochemical composite coatings on metallic parts.

The object of the invention is to increase the wear resistance of the coating.

This object is achieved in that, using a method of producing composite electrolytic coatings, including electrolytic deposition in an electrolyte containing ions of the metal to be deposited, acid, and ultradispersed powder, and subsequent thermal treatment for 2 to 2.5 hours, in accordance with this invention, the electrolyte contains ultradispersed diamond powder in an amount of 0.5 to 2.5 g per liter of electrolyte, said powder first being irradiated with a stream of electrons with an absorbed dose of at least 7 Mrad in an oxidizing environment containing at least 2.5 mol oxidizer per 1 mol diamond powder and the heat treatment is carried out at a temperature of 150 to 200°C.

The known technical solutions do not possess characteristics similar to those that distinguish the present invention from the prior art. Because ultradisperses powder (UDP) of diamond, whose particles are charged with a positive charge during exposure to a stream of electrons in an oxidizing environment, is dispersed in the electrolyte, the coatings produced by electrolytic

deposition are more wear resistant, since the positively charged diamond particles are deposited in the coatings more quickly, evenly, and strongly.

The method is implemented in the following manner. Ultradispersed diamond powder with a particle size less than $0.03\ \mu\text{m}$ is mixed with an oxidizer (ammonium hydroxide) in amounts of 2.5, 3.0, and 3.5 mol per 1 mol diamond (i.e. 10.41 g, 12.5 g, and 14.58 g of ammonium hydroxide, NH_4OH , per 1 g of diamond and then it is subjected to an accelerated stream of electrons until absorbed doses of 7, 8, and 10 Mrad are reached. Then the diamond powder is dispersed in amounts of 0.5, 1.5, and 2.5 g/liter in an electrolyte containing 200 g/liter of chromium anhydride and 2 g/liter of sulfuric acid.

A part made of steel 20 measuring 30 mm in diameter and 1 mm thick is electroplated in the electrolyte at a temperature of $55 \pm 3^\circ\text{C}$ and a current with a density of $60 \pm 3\ \text{A/dm}^2$. Then the part undergoes thermal treatment at 150, 175, and 200°C for 2 hours in an SNOL 1.6:2.5.1/11-I2 heat-treating furnace for 2 hours.

A study on the wear resistance of the coatings was conducted. A disk of R6M5 tool steel was used as a control. The specific wear (decrease in weight per unit surface subject to wear) was measured with a relative velocity of 8 m/s over 500 m with a specific pressure of $0.5\ \text{kg/cm}^2$. The decrease in the weight of the samples was determined by weighing them in a VLA-200-M analytical scale with an accuracy of up to 0.0001 g.

Results from the study on the optimum amount of ultradispersed diamond powder dispersed in the electrolyte, the heat-treatment temperature, the amount

of oxidative environment, and the absorbed radiation dose are presented in Tables 1, 2, 3, and 4, respectively.

As Table 1 shows, the optimum amount of ultradispersed diamond powder dispersed per 1 liter of electrolyte is 0.5 to 2.5 g/liter. When the amount of diamond UDP dispersed in the electrolyte is reduced (below 0.5 g/liter), the specific wear increases. Increasing the amount of diamond UDP above 2.5 g/liter has no influence on wear in the coating, but significantly increases the cost of the electrolyte and, consequently, of the coating.

Thus, there is no financial reason to further increase the amount of the diamond UDP in the electrolyte.

As seen in Table 2, the quantity of oxidizer present when the diamond UDP is irradiated with a stream of electrons should be no less than 2.5 mol per mol of diamond. If less oxidizing agent is present, the wear resistance of the coating is reduced.

As seen in Table 3, the optimum radiation dose absorbed by the ultradispersed diamond powder is no less than 7 Mrad. At an absorbed dose less than 7 Mrad the specific wear of the coating increases. At an absorbed dose even slightly greater than 7 Mrad, the specific wear remains practically unchanged.

Table 4 shows that the optimum temperature for thermal treatment is 150 to 200°C. At thermal treatment temperatures less than or greater than these values, the specific wear of the coating increases, since at lower temperatures the coating is not annealed and, consequently, hydrogen is not removed from the

coating, while at temperatures above 200°C the diamond particles undergo graphitization. Both increase the specific wear of the coating.

Comparative tests of the present method and the prior showed that the specific wear of a coating obtained by the present method was 29 mg/cm², while that of a coating produced by the method of the prior art was 39 mg/cm², i.e. the wear resistance of the method in accordance with this invention was 1.34 times greater than the wear resistance of the coating produced by the method of the prior art.

Formula of the Invention [Claim]

A method of producing composite chromium coatings including electrolytic deposition in an electrolyte containing chromium ions, sulfuric acid, and an ultradispersed powder with subsequent thermal treatment for 2 to 2.5 hours, wherein, in order to increase the wear resistance, before electrolytic deposition the powder is irradiated with a stream of electrons with an absorbed dose of at least 7 Mrad in an oxidizing environment containing at least 2.5 mol ammonium hydroxide per 1 mol powder, using diamond powder as the ultradispersed powder in an amount of 0.5 to 2.5 g/liter and carrying out thermal treatment at 150 to 200°C.

Table 1

Experiment	Amount of ultradispersed diamond powder, g/liter	Amount of ammonium hydroxide, mol (NH ₄ OH) per mol diamond	Heat treatment temperature, °C	Absorbed radiation dose, Mrad	Specific wear, mg/cm ²	Notes
1	0.1	2.5	175	7	52	Proposed method
2	0.4	2.5	175	7	35	
3	0.5	2.5	175	7	30	
4	1.5	2.5	175	7	29	
5	2.5	2.5	175	7	29	
6	3.0	2.5	175	7	29	
7	5.0	2.5	175	7	29	

Table 2

Experiment	Amount of ultradispersed diamond powder, g/liter	Amount of ammonium hydroxide, mol (NH ₄ OH) per mol diamond	Heat treatment temperature, °C	Absorbed radiation dose, Mrad	Specific wear, mg/cm ²	Notes
1	1.5	1.0	175	7	42	Proposed method
2	1.5	2.4	175	7	34	
3	1.5	2.5	175	7	29	
4	1.5	3.0	175	7	29	
5	1.5	4.0	175	7	29	
6	1.5	6.0	175	7	29	
7	1.5	10.0	175	7	30	

Table 3

Experiment	Amount of ultradispersed diamond powder, g/liter	Amount of ammonium hydroxide, mol (NH ₄ OH) per mol diamond	Heat treatment temperature, °C	Absorbed radiation dose, Mrad	Specific wear, mg/cm ²	Notes
1	1.5	2.5	175	1	43	Proposed method
2	1.5	2.5	175	6	33	
3	1.5	2.5	175	7	29	
4	1.5	2.5	175	8	29	
5	1.5	2.5	175	10	29	
6	1.5	2.5	175	15	29	

Table 4

Experiment	Amount of ultradispersed diamond powder, g/liter	Amount of ammonium hydroxide, mol (NH ₄ OH) per mol diamond	Heat treatment temperature, °C	Absorbed radiation dose, Mrad	Specific wear, mg/cm ²	Notes
1	1.5	2.5	100	7	38	Proposed method
2	1.5	2.5	140	7	34	
3	1.5	2.5	150	7	30	
4	1.5	2.5	175	7	29	
5	1.5	2.5	200	7	30	
6	1.5	2.5	210	7	33	
7	1.5	2.5	300	7	30	

[Printing information is given at the bottom of the page—Trans. note.]